

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—18643

⑤ Int. Cl.³
C 08 L 63/00

識別記号

庁内整理番号
2102—4 J

④ 公開 昭和56年(1981)2月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ エポキシ樹脂組成物の製造法

① 特 願 昭54—93699

② 出 願 昭54(1979)7月25日

⑦ 発 明 者 伊藤武男

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社総合研究所内

⑧ 発 明 者 早瀬修二

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社総合研究所内

⑦ 発 明 者 真田信一

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社総合研究所内

⑦ 発 明 者 鈴木脩一

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝
浦電気株式会社総合研究所内

① 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

④ 代 理 人 弁理士 則近憲佑 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) a) 1 分子中に 1 個以上のシラノール基もしくは Si に結合した加水分解性基を有する有機けい素化合物の少なくとも一種を含有するエポキシ樹脂系と

b) 有機基を有する金属化合物を少なくとも一種含有するエポキシ樹脂系とを配合することを特徴としたエポキシ樹脂組成物の製造法。

(2) 特許請求範囲第 1 項において有機基を有する金属化合物がアルミニウムトリスアセチルアセトナートであることを特徴とするエポキシ樹脂組成物の製造法。

(3) 特許請求範囲第 1 項もしくは第 2 項においてエポキシ樹脂系が酸無水物、フェノール系化合物、イソシアネート化合物、アミン化合物、アルコール系化合物、重合性不飽和二重結合を有する化合物のうちの少なくとも 1 種を含有することを特徴

とするエポキシ樹脂組成物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は混合系硬化触媒を用いることにより潜在性硬化性を付与したエポキシ樹脂組成物の製造法に関する。

エポキシ樹脂を硬化する方法としては、BF₃ 錯体やジシアンジアミドなどをあらかじめエポキシ樹脂に混ぜてある樹脂系（一液性樹脂）を加熱硬化する方法と、ポリアミンや酸無水物のような比較的高活性の共重合成成分（硬化剤）とエポキシ樹脂成分とをあらかじめ分離保存し、使用時に混合硬化（二液性樹脂）する方法とがある。このうち一液性エポキシ樹脂に用いられる BF₃ 錯体やジシアンジアミドは低温での貯蔵安定性の良好な潜在硬化剤として知られているが、硬化物について高温での電氣的、機械的特性に悪影響が認められる。

また硬化剤としてポリアミンを用いる場合には皮膚のかぶれなどの作業上の問題のほか耐熱性の良い硬化物を得ることが難しい。酸無水物を硬化剤として用いる場合も酸無水物自体が揮発性であ

るために作業時に悪臭を発生したり、眼を刺激したりするほか、吸湿により遊離のカルボン酸を生成しやすいなどの問題点を有する。

最近、反応射出成形にエポキシ樹脂を使用しようとする試みもあるが、この場合には長期間の貯蔵安定性が要求される一方で、成形時には瞬時に硬化しうる高活性な触媒の開発が急務とされていた。

本発明者らは、このような点に鑑み、鋭意検討を進めた結果エポキシ樹脂の硬化触媒系として単独ではエポキシ樹脂を重合する活性がほとんど無いシラノール基もしくはSiに結合した加水分解性を有する有機けい素化合物の少なくとも一種を、またエポキシ樹脂の硬化触媒としてはこれまた極めて低活性なものに知られている有機基を有する金属化合物と組合せることにより高活性な触媒となることに着目し、従来のエポキシ樹脂-共重合成分(硬化剤)系とは全く異なるタイプの触媒反応型の二液性エポキシ樹脂系が得られることを見出した。

(3)

約は特にない。しかし、この有機けい素化合物は通常エポキシ樹脂成分100重量部に対し、0.001重量部～5重量部の範囲で含有せしめておけば十分である。

本発明において他方のエポキシ樹脂系に含有される有機基を有する金属化合物とはTi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Zrなど金属のアルキルアセトアセテート、アセチルアセトナートが挙げられる。しかしこれら有機基を有する金属化合物のうちアルミニウム化合物が特に好しい。具体的にはアルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリアセチルアセトナート、アルミニウムアルコラート、アルミニウムアシレートなどであり、またこれら有機基を有する金属化合物の組成比はエポキシ樹脂成分100重量部に対して0.001重量部～5重量部程度に選定すれば充分である。

本発明において、使用可能で且つ主成分をなすエポキシ樹脂としては例えば次のようなものが挙げられる。即ちビスフェノールA型エポキシ樹脂、

(5)

本発明は上記知見に基づき、二液型として保存することにより、極めて長い貯蔵寿命を示し、且つ混合乃至配合することによりすみやかに硬化し得るため接着、成形、含浸、注型などの用途に適したエポキシ樹脂系を提供しようとするものである。

以下本発明を詳細に説明すると、本発明は

a) 1分子中に1個以上のシラノール基もしくはSiに結合した加水分解性基を有する有機けい素化合物の少なくとも一種を含有するエポキシ樹脂系と

b) 有機基を有する金属化合物の少なくとも一種を含有するエポキシ樹脂系とを配合することを特徴とするエポキシ樹脂組成物の製造法である。

本発明において一方のエポキシ樹脂系に含有される硬化触媒成分であるa) 1分子中に1個以上のシラノール基もしくはSiに結合した加水分解性基を有する有機けい素化合物は1分子中に少なくとも1つのシラノール基もしくはSiに結合したハロゲンやアルコキシ基を有するオルガノシランやオルガノシロキサン化合物であればよく、構造上の制

(4)

ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネートやヒダントインエポキシの如き含複素環エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロピレングリコールエーテル型エポキシ樹脂、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルなどの脂肪族系エポキシ樹脂、芳香族や脂肪族ないしは脂環式のカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、オルソーアリルフェノールノボラック化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのそれぞれの水酸基のオルソ位にアリル基を有するジアリルビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応生成物であるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などである。

しかし、これらエポキシ樹脂は単独でも、また2種以上の混合物として用いてもよい。

(6)

本発明に係る組成物においては、エポキシ樹脂が開環重合によりポリエーテルを生成するものと推定されるので、特に他の共重合成分（一般に硬化剤と呼ばれる）を添加することなしに十分硬化しうるが、必要に応じて酸無水物、イソシアナート系化合物、フェノール系化合物、アミン化合物、アルコール系化合物などのエポキシ樹脂のコモノマーを使用することも可能である。

本発明に係るエポキシ樹脂組成物は樹脂成分の選択により粘度や硬化温度の異なるいわゆる無溶剤型の樹脂として常温硬化型から高温硬化型に至るまでの接着、注型、含浸、成形などに用いることができる。また、ジメチルエチルケトンなどの低沸点溶媒にも容易に溶解するため、溶剤型の塗料、接着剤、絶縁ワニスなどとしても使用しうる。しかも、本発明に係るエポキシ樹脂組成物は硬化性にすぐれており、且つ、硬化樹脂はすぐれた耐熱性、機械的特性、電気絶縁性を発揮する。かくして本発明の樹脂組成物は作業性の良いことと相俟って広い用

(7)

ロキシル基含有シリコン樹脂 SH6018 2g, チッソノックス 221, 40g, ビスフェノール A 型エポキシ樹脂エビコート 1001 (シェル社^{商品名}、~~銘柄~~) を加熱混合し均一な B 液を得た。次いで上記 A 液と B 液を混合し、樹脂組成物を製造した。かくして得た樹脂組成物をあらかじめサンドペーパー (240 番) で表面をみがいてある鉄製の試験片 (25×1×120mm) 2 枚に接着面積が 3cm² になるように塗布し、クリップにはさんで室温に 15 時間放置し、引張速度 1mm/分 で引張りせん断接着強さを測定したところ 25℃ で 95kg/cm² の接着力を示した。本発明に係るエポキシ樹脂組成物は毒性の強いアミン硬化型に代りうる常温硬化型エポキシ接着剤としての性能を有する。

実施例 - 3

脂環式エポキシ樹脂チッソノックス 221 40g, ビスフェノール A 型エポキシ樹脂エビコート 1001 (シェル社^{商品名}、~~銘柄~~) 10g にアルミニウムトリシアセチルアセトナート 2g を加熱溶解し A 液を得た。また同様のエポキシ樹脂 50g にヒドロキシル基含有シリコン樹脂 SH6018 2g を加熱溶解し B 液を得た。

(9)

途に使用できる材料といえる。

次に本発明の実施例を記載する。

実施例 - 1

脂環式エポキシ樹脂、チッソノックス 221 (商品名、チッソ社) 100g にアルミニウムトリシアセチルアセトナート 1g を加え、80℃ に加熱して均一な樹脂 (A 液) を得た。一方同種のエポキシ樹脂を別に 100g 採取し、こちらにはシリコン樹脂、SH6018 (東レシリコン^{商品名}、~~銘柄~~) を 2g 加え、加熱溶解して均一な樹脂 (B 液) を得た。これら A 液、B 液は室温で 30 日放置しても粘度上昇はなかった。次に、上記 A 液と B 液とを室温で混合エポキシ樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物においては有機アルミニウム化合物成分とシリコン成分とが速かに反応し、淡桃色になるとともに急速に硬化した。

実施例 - 2

脂環式エポキシ樹脂、チッソノックス 221 50g にアルミニウムトリシアセチルアセトナート 1g を加え、均一に加熱溶解し、A 液を得た。またヒド

(8)

次に、実施例 - 2 と同じく鉄製の試験片の一方に A 液を、またもう一方の試験片に B 液を薄く塗布した。上記 A 液と B 液をそれぞれ塗布した 2 枚の試験片をクリップではさみ、この状態で混合させて室温下 3 時間放置してからさらに 50℃ のオーブンで 4 時間硬化反応させた。こうして得た接着試験片の 25℃ での引張りせん断接着強さは 145kg/cm² であった。

比較例 - 1

ビスフェノール A 液エポキシ樹脂エビコート 828 (シェル社^{商品名}、~~銘柄~~) と脂肪族アミン硬化剤エポメート (味の素社^{商品名}、~~銘柄~~) を実施例 - 3 と同様に、2 枚の鉄製試験片に別々に塗布したのちクリップではさんで室温で 3 時間オーブン (50℃) で 4 時間加熱したが、接着強度は弱く、クリップをははずすと試験片ははがれた。

実施例 - 4

ビスフェノール A 液エポキシ樹脂エビコート 1001, 30g, エビコート 828, 20g, アルミニウムトリシアセチルアセトナート 1g をメチルエチルケト

ン 100g に溶解した。この溶液は 30 日経ても粘度上昇はほとんど無かった。一方エピコート 1001, 20g ヒドロキシル基含有シリコン樹脂 SH6018, 3g をメチルエチルケトン 100g に溶解した。この溶液も 30 日経過後も粘度的な変化はなかった。

次に、両溶液を 1 対 1 の割合に混ぜてエポキシ樹脂系組成物溶液を製造した。この溶液をアルミニウムの板 (100×150×1mm) の上に流し塗りし、180℃で 10 分間硬化する操作を 3 回繰り返す、均質な塗膜を得た。この塗膜の 150℃における体積抵抗率は $3.6 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, $\tan \delta$ は 4.6% であった。

実施例 - 5

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂エピクロン 830 (大日本インキ、^{商品名}銘柄) 200g に結晶性シリカ 200g を添加し、均一に混合したのち 2 分割した。上記分割された一方に加水分解性基を有するシラン化合物、エポキシシラン A-187 (UCC 社、^{商品名}銘柄) 2 phr, 分割された他方の樹脂系にアルミニウムトリシアセチルアセトナート 0.5 phr を加え、加熱溶解し、2 液型の注型樹脂を先ず得た。次いでこれ

ら 2 成分を混合し調製した組成物を金型に流し込んで 120℃×3 時間, 160℃×15 時間硬化させ、曲げ強さ測定用の試験片 (60×2×10mm) を作成した。この試験片の室温における曲げ強さは 16.2kg/mm², 100℃では 6.5kg/mm² であった。

代理人 弁理士 則 近 憲 佑
ほか 1 名